

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年12月7日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/72685 A1

(51) 国際特許分類<sup>6</sup>: A01N 59/06, 63/02, C01F 11/04

Miyagi (JP). 菊地紀明 (KIKUCHI, Noriaki) [JP/JP]; 〒981-3204 宮城県仙台市泉区寺岡2-1-1 Miyagi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP99/02893

(74) 代理人: 弁理士 千葉剛宏, 外 (CHIBA, Yoshihiro et al.); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木2丁目1番1号 新宿マイinzタワー16階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 1999年5月31日 (31.05.1999)

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

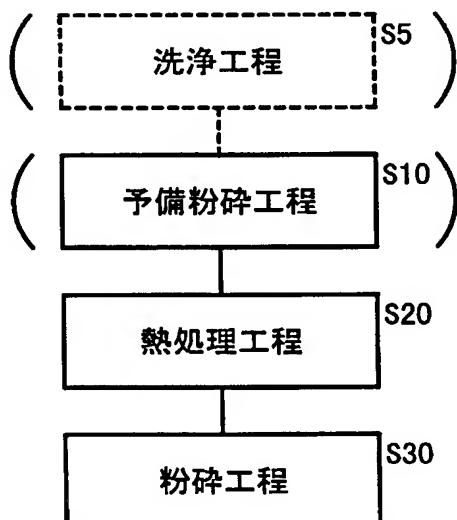
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 朴澤尋己 (HOUZAWA, Hiromi) [JP/JP]; 〒023-0803 岩手県水沢市田小路34 Iwate (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊地計友 (KIKUCHI, Kazutomo) [JP/JP]; 〒981-0952 宮城県仙台市青葉区中山6丁目20-1 カーサベルデ中山A棟302

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BACTERICIDE

(54) 発明の名称: 殺菌剤の製造方法



S5...WASHING STEP  
S10...PRE-CRUSHING STEP  
S20...HEAT-TREATING STEP  
S30...CRUSHING STEP

(57) Abstract: A method for efficiently producing a bactericide which has an excellent bactericidal activity and releases no substances causing health hazard to animals and plants. The bactericide is produced by a method comprising a heat-treating step which heat-treats a substance containing a calcium component at a temperature of 650°C or higher and lower than the melting point thereof for two hours or longer and a crushing step which crushes the heat-treated calcium component-containing substance to a powder having an average particle diameter of 10  $\mu$ m or less. The aforementioned heat treatment imparts bactericidal activity to the calcium component-containing substance. The crushing of the heat-treated calcium component-containing substance increases an area for the contact with bacteria, resulting in a greater bactericidal effect. It is preferred that a pre-crushing step is carried out to crush the substance containing a calcium component to grains having an average grain diameter of 10 to 20 mm, prior to the heat-treating step. The pre-crushing of the substance allows the heat treatment to proceed uniformly from the surface to the inside of a pre-crushed grain and within a short period of time.

WO 00/72685 A1

[統葉有]



---

(57) 要約:

優れた殺菌能を具備し、かつ動植物に健康障害を引き起こす物質を放出することのない殺菌剤を効率よく製造することができる製造方法を提供する。

カルシウム成分含有物質を650°C以上融点未満の温度で2時間以上熱処理する熱処理工程と、熱処理された前記カルシウム成分含有物質を平均粒径10μm以下に粉碎する粉碎工程とを備える製造方法により殺菌剤を製造する。熱処理を施すことによりカルシウム含有物質に殺菌能が発現する。また、熱処理されたカルシウム成分含有物質を粉碎することにより細菌との接触面積が大きくなるので、一層優れた殺菌効果を得ることができる。熱処理工程の前には、カルシウム成分含有物質を平均粒径10～20mmに粉碎する予備粉碎工程を行うことが好ましい。予備粉碎された粒子においては、熱処理工程で、表面から内部にかけて熱処理が均一にしかも短時間で進行する。

## 明 細 書

## 殺菌剤の製造方法

## 技術分野

本発明は、殺菌剤の製造方法に関し、一層詳細には、優れた殺菌能を具備する殺菌剤を効率よく製造することができる殺菌剤の製造方法に関する。

## 背景技術

真珠や動物の骨、貝殻等の炭酸カルシウム含有物質は抗菌能や殺菌能を具備している。例えば、特開平7-8239号公報や特開平9-248166号公報には、これらの炭酸カルシウム含有物質を酢酸に溶解してなる抗菌剤が開示されているとともに、この抗菌剤を食品に塗布または混合することにより該食品中の細菌数の増加を抑制することができる記載されている。

ところで、近年においては、摂取すべき食品や水としてはアルカリ性を示すものが健康上好ましいと認識されている。しかしながら、上記抗菌剤を食品に塗布または混合した場合、該食品は酸性を示す。この抗菌剤は、上記したように炭酸カルシウム含有物質を酢酸に溶解することによって製造され、必然的に酸性を示すからである。すなわち、上記抗菌剤には、健康上好ましいとされる食品を提供することができないという不都合がある。

また、特開平3-77802号公報には、700～1500℃で熱処理された真珠はバクテリア、カビ等の微生物に対する繁殖抑制能を有する微生物阻害物質となることが記載されている。しかしながら、真珠は一般に高価であるので、この微生物阻害物質も高価である。すなわち、真珠を原材料とすると、安価な微生物阻害物質を供給することができないという不都合がある。

一方、本出願人は、焼成された貝殻からなる殺菌剤・抗菌剤（以下、単に殺菌剤という）を提案している（特開平11-29424号公報参照）。実際、この殺菌剤を水中に浸漬すると、該水中に存在するレジオネラ菌等の土壌菌や大腸菌、腸炎菌等を殺菌することができ、さらには、O-157等の病原性大腸菌をも殺菌する

ことができる。

すなわち、水道水として供される水の殺菌は、通常、次亜塩素酸ナトリウムを用いて行われているが、この殺菌剤を濾過材として水を濾過すれば、次亜塩素酸ナトリウム等を使用することなく水の殺菌を行うことが可能となる。次亜塩素酸ナトリウムを使用することなく水の殺菌を行った場合には、次亜塩素酸ナトリウムから遊離した塩素が水中に存在することがない。また、遊離塩素が存在しないので、三ハロゲン化メタン（トリハロメタン）が水中で生成することができない。しかも、この水はアルカリ性を示すようになる。

したがって、上記殺菌剤を使用して水の殺菌を行うことにより、有毒物である塩素や発ガン性物質であるトリハロメタンを含有しておらず、かつ、健康上好ましいとされるアルカリ性である水を提供することが可能となる。

また、生野菜や果物等の食材の殺菌は、該食材を水中に浸漬し、この水中に次亜塩素酸ナトリウムを導入することにより行うことが通例であるが、この場合、該食材に遊離塩素が残留するので、塩素臭が漂う食材となる。しかも、上記したように塩素は有毒物であるので、該食材は健康上好ましいものであるとは言い難い。このようなことから、殺菌を行った後には、残留塩素を除去するための後洗浄工程が行われる。しかしながら、上記殺菌剤を食材とともに純水中に浸漬すれば、次亜塩素酸ナトリウムを導入することなく該食材中の細菌を殺菌することができる。すなわち、食材に遊離塩素が残留することがなく、また、後洗浄工程も不要となる。

このような殺菌剤の原材料である貝殻としては、真珠が採取された後のアコヤ貝の貝殻や、食用に供されたカキあるいはホタテ貝の貝殻等の廃棄物を使用することができる。これらの貝殻は集積されて放置されているのが現状であるが、殺菌剤の原材料とすることにより貝殻を有効資源としてリサイクルすることができる。すなわち、廃棄物を削減することができるので、環境への負荷が低減する。

また、廃棄物である貝殻は安価であり、かつ豊富に存在する。したがって、貝殻を原材料とする殺菌剤を安価で大量に供給することができるので、食材の殺菌に要するコストを低減することができる。

ところで、前記特開平11-29424号公報によれば、上記の殺菌剤は以下のようにして製造される。すなわち、カキ等の貝殻を10mm程度に粉碎した後、ま

ず350℃で30分焼成し、次いで500℃で15分、さらに850～1200℃で60分焼成する。その後、貝殻を加熱炉から一旦取り出して5μm程度に粉碎し、最後に845℃で48時間再焼成する。

しかしながら、この製造方法においては、再焼成を行う前に、加熱炉が冷却するのを待って貝殻を取り出さなければならない。さらに、2回目の粉碎が施された貝殻を再焼成する際には、加熱炉の昇温を緩やかに行わなければならない。加熱炉を強制的に急冷したり急激に昇温したりすると、熱衝撃により発熱体等が破損してしまうことがあるからである。

結局、従来技術に係る製造方法では、殺菌剤を製造するために長時間を要する。しかしながら、食材の消費量や流通量は年々増加しており、これに対応するためには、より殺菌能が優れる殺菌剤の大量安定供給を具現化する必要がある。すなわち、より優れた殺菌能を具備する殺菌剤をより短時間で得ることができる製造方法を確立する必要がある。

本発明は、このような課題を考慮してなされたもので、優れた殺菌能を具備する殺菌剤を、カルシウムやカルシウム化合物等のカルシウム成分を含有している物質を原材料として効率よく製造することができる製造方法を提供することを目的とする。

## 発明の開示

前記目的を達成するために、本発明に係る殺菌剤の製造方法は、カルシウム成分含有物質を650℃以上融点未満の温度で2時間以上熱処理する熱処理工程と、熱処理された前記カルシウム成分含有物質を平均粒径10μm以下に粉碎する粉碎工 程とを備えることを特徴とする。

熱処理を施すことによりカルシウム含有物質に殺菌能が発現する。また、熱処理されたカルシウム成分含有物質を粉碎することにより細菌との接触面積が大きくなるので、一層優れた殺菌効果を得ることができる。

なお、本発明に係る殺菌剤は、化学薬品により殺菌作用を営むものではない。すなわち、ここでいう殺菌剤は、「殺菌作用を営む材料（殺菌材）」という概念を包含するものである。

前記熱処理工程の前には、前記カルシウム成分含有物質を平均粒径 100  $\mu\text{m}$ ～20 mm に粉碎する予備粉碎工程を備えることが好ましい。予備粉碎された粒子においては、熱処理工程で、表面から内部にかけて熱処理が均一にしかも短時間で進行する。

カルシウム成分含有物質としては、動物が有する炭酸カルシウム含有物質または炭酸カルシウム含有鉱物の少なくともいずれか一方を用いることができる。すなわち、貝殻、卵殻、甲殻類の殻、骨、珊瑚、真珠からなる群から選択された少なくとも 1 つや石灰岩等を用いることができる。

このような動物が有する炭酸カルシウム含有物質は、元来は廃棄物である。また、石灰岩等の炭酸カルシウム含有鉱物は天然産物である。したがって、原材料を安価で調達することができるので、殺菌剤を安価で提供することができる。

特に、貝殻としてカキ殻を用いると、優れた殺菌能を具備しつつ速効性の殺菌剤を得るので好適である。

貝殻を原材料とする場合、貝の生体部が除去された後 2 年以上経過したものを使用することが好ましい。該貝殻の表面に付着していた有機物が風解や潮解等を起こすことにより自発的に除去され、しかも、生体部の除去時に残留した貝柱等も腐敗して脱落するので、後述する洗浄工程が不要となる。また、熱処理工程で悪臭が発生しない。

動物が有する炭酸カルシウム含有物質を原材料とする場合には、前記熱処理工程または予備粉碎工程の前に、前記カルシウム成分含有物質を洗浄する洗浄工程を行い、これらに付着した肉片や有機物等を予め除去しておくことが好ましい。洗浄工程を行なわない場合、これらを源とする残留物が殺菌剤に残留することがあり、その結果、優れた殺菌能が発現しないことがある。また、熱処理工程において悪臭が発生する。さらに、熱処理装置の発熱体等が短期間で損傷してしまうことがある。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本実施の形態に係る製造方法のフローチャートである。

図 2 は、アコヤ貝、イケチヨウ貝およびカキの各貝殻に含有されている成分と該成分の割合を示す表図である。

図3は、熱処理工程における温度や時間を種々変化させて製造した殺菌剤の殺菌能を比較して示す表図である。

図4は、殺菌剤が投入されていない水中における大腸菌（K-12）の菌数の経時変化を示す表図である。

図5は、熱処理が施されていない貝殻が投入された水中における大腸菌（K-12）の菌数の経時変化を示す表図である。

図6は、従来技術に係る製造方法により製造された殺菌剤が投入された水中における大腸菌（K-12）の菌数の経時変化を示す表図である。

図7は、種々のカルシウム成分含有物質を原材料とする殺菌剤の殺菌能を比較して示す表図である。

図8は、カキの貝殻を原材料とする殺菌剤および真珠を原材料とする殺菌剤の殺菌能を比較して示す表図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る殺菌剤の製造方法につき好ましい実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

本実施の形態に係る殺菌剤の製造方法のフローチャートを図1に示す。図1に示されるように、この製造方法は、カルシウム成分含有物質を $100\text{ }\mu\text{m}\sim20\text{ mm}$ に粉碎する予備粉碎工程S10と、カルシウム成分含有物質を熱処理する熱処理工程S20と、熱処理されたカルシウム成分含有物質を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎する粉碎工程S30とを備える。予備粉碎工程S10は、必要に応じて行えばよいため、図1においてはかっこ書きにて示す。

まず、予備粉碎工程S10において、カルシウム成分含有物質を平均粒径 $100\text{ }\mu\text{m}\sim20\text{ mm}$ に粉碎する。このような粒径に粉碎することにより、後述する熱処理工程S20において、カルシウム成分含有物質の粒子が表面から内部にかけて均一にしかも短時間で熱処理される。 $100\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さく粉碎すると、この段階ではまだ貝殻中の水分が除去されていないため、加熱処理装置の内壁に粒子が付着する等、ハンドリングが困難となる。また、 $20\text{ mm}$ よりも大きく粉碎すると、熱処理を均一に施すために熱処理工程S20で長時間を要する。

ここで、カルシウム成分含有物質とは、カルシウム、または、酸化カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、乳酸カルシウム、水酸化カルシウム等のカルシウム化合物を含有している物質のことをいう。

カルシウム成分含有物質としては特に限定されるものではないが、動物が有する炭酸カルシウム含有物質、すなわち、貝殻、鳥類やカモノハシ等の卵殻、蟹等の甲殻類の殻、脊椎動物の骨、珊瑚からなる群から選択された少なくとも1つを好適な例として挙げることができる。これらはいずれも、元来は廃棄物として処理されるものであるので、安価で入手可能である。しかも、豊富に存在する。したがって、殺菌剤を低成本で製造することができ、結局、殺菌剤を安価で大量に供給することができるからである。また、廃棄物が削減されるので、環境への負荷の低減を図ることができるからである。

なお、廃棄物ではないが、真珠を炭酸カルシウム含有物質として使用してもよい。この場合、装飾品としては供することができない劣質の真珠を使用すれば、殺菌剤を低成本で製造することができる。

上記した炭酸カルシウム含有物質のうち、貝殻、特に、カキ殻を原材料とすると、優れた殺菌能を具備する殺菌剤となるので一層好適である。

カルシウム成分含有物質の他の例としては、炭酸カルシウム含有鉱物、すなわち、石灰岩等を挙げることができる。石灰岩は天然の産物であるので、このようなものを使用した場合も殺菌剤を低成本で製造することができる。

さらに、カルシウム成分含有物質として、市販の酸化カルシウム試薬、リン酸カルシウム試薬、炭酸カルシウム試薬、乳酸カルシウム試薬あるいは水酸化カルシウム試薬を使用してもよい。また、これらを混合して使用してもよい。

ここで、上記したような動物が有する炭酸カルシウム含有物質をカルシウム成分含有物質として殺菌剤を製造する場合には、予備粉碎工程S10を行う前に、図1に破線で示すように、洗浄工程S5を行うことが好ましい。洗浄工程S5を行わない場合、熱処理工程S20で悪臭が発生する。また、動物が有する炭酸カルシウム含有物質に付着した肉片や有機物等を源とする残留物が殺菌剤に残留することがあり、その結果、該殺菌剤に優れた殺菌能が発現しないことがある。さらに、熱処理装置の発熱体等が短期間で損傷してしまうことがある。

すなわち、例えば、貝殻、鳥類やカモノハシ等の卵殻、蟹等の甲殻類の殻、脊椎動物の骨、珊瑚、真珠からなる群から選択された少なくとも1つを、高圧噴射水で洗浄する。この洗浄により、これらに付着していた肉片、有機物、バクテリア等が除去される。洗浄工程S 5においては、超音波洗浄を行うようにしてもよい。

なお、貝の生体部が除去されて2年以上が経過した貝殻においては、その貝殻の表面に付着していた有機物等が風解や潮解等を起こし、自発的に除去される。また、貝の生体部の除去時に残留した貝柱等も腐敗して脱落する。したがって、このような貝殻を原材料する場合、洗浄工程を行う必要がない。すなわち、一層効率よく殺菌剤を製造することができる。また、熱処理工程S 2 0で悪臭が発生しない。

次いで、熱処理工程S 2 0において、上記した炭酸カルシウム含有物質のようなカルシウム成分含有物質を熱処理する。熱処理を施すことにより、カルシウム含有物質に殺菌能が発現する。

この熱処理工程S 2 0においては、温度を650℃以上融点未満とし、かつ、熱処理時間を2時間以上とする。温度が650℃よりも低い場合あるいは熱処理時間が2時間よりも短い場合には、充分な殺菌能が発現しない。好ましい熱処理温度は700～1200℃であり、好ましい熱処理時間は3～13時間である。1200℃よりも温度が高すぎると不経済であり、13時間を超えて熱処理を行うと殺菌剤の生産効率が低下する。

最後に、粉碎工程S 3 0において、熱処理されたカルシウム含有物質を粉碎することにより殺菌剤が得られる。この粉碎は、カルシウム含有物質の平均粒径が10μm以下、好ましくは5μm以下となるまで行う。このように、カルシウム含有物質を微粉碎すると必然的に殺菌剤の総表面積が大きくなる。すなわち、水中に浸漬された場合に、該殺菌剤と水中の細菌との接觸面積が大きくなる。このため、より優れた殺菌効果が得られる。

なお、粉碎工程S 3 0を熱処理工程S 2 0よりも先に行った場合には、微粉碎されたカルシウム成分含有物質が熱処理装置の内壁に付着してしまう等、ハンドリングが困難となる。また、熱処理工程S 2 0を行う際に一部の粒子同士が焼結してしまうため、平均粒径を10μm以下にすることはできない。

このように、本実施の形態に係る製造方法によれば、カルシウム成分含有物質を

原材料とする殺菌剤を、従来技術に係る製造方法よりも著しく短時間で製造することができる。すなわち、効率よく製造することができる。

このようにして製造された殺菌剤を水中に浸漬すると、カルシウム成分含有物質に含有されていたカルシウムやカルシウム化合物を源とするカルシウムイオンが水中に溶出する。このカルシウムイオンにより、殺菌作用が営まれる。

なお、市販のリン酸カルシウム試薬等のカルシウム成分含有物質を原材料とする殺菌剤の殺菌能と、貝殻や骨等の炭酸カルシウム含有物質を原材料とする殺菌剤の殺菌能とを比較すると、後者の方が優れている。しかも、貝殻を原材料として殺菌剤を製造した場合、カキの貝殻を原材料とする殺菌剤は、他の貝殻を原材料とする殺菌剤に比して優れた殺菌能を具備している。

ここで、アコヤ貝、イケチョウ貝、カキの各貝殻の成分分析表を図2に示す。図2から、貝殻には、微量ではあるが、炭酸カルシウム以外にマグネシウム、ストロンチウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、銅、亜鉛、鉄、マンガン、リン等も含有されていることが諒解される。図示はしないが、骨や卵殻、蟹等の殻、真珠等にもこのような成分が含有されている。

動物が有する炭酸カルシウム含有物質を原材料とする殺菌剤を水中に浸漬した場合には、カルシウムイオン以外に、上記各元素を源とする陽イオンも水中に溶出する。炭酸カルシウム試薬を原材料とする殺菌剤に比して、動物が有する炭酸カルシウム含有化合物を原料とする殺菌剤の殺菌能が優れているのは、これらの陽イオンも水中に溶出するためであると推察される。すなわち、カルシウムイオンのみが殺菌作用を営むのではなく、上記各元素のイオンもまた殺菌作用を営んでいると考えられる。

図2からはまた、他の貝殻と比較して、カキの貝殻のリン含有量が著しく高いこと、および、カキの貝殻中の炭酸カルシウムはほぼ全層に亘って方解石構造であることが諒解される。カキの貝殻を原材料とする殺菌剤が、他の貝殻を原材料とする殺菌剤に比して殺菌能が優れている理由は、このような成分含有量あるいは構造が相違していることに基づいていると推察される。

次に、本実施の形態に係る製造方法により製造された殺菌剤の大腸菌に対する殺菌能について説明する。

まず、熱処理工程 S 2 0 における熱処理時間および熱処理温度と殺菌剤の殺菌能との関係を調べた。すなわち、カキの貝殻またはホタテ貝の貝殻を 1 0 mm に粉碎した後、種々の温度や時間で熱処理し、次いで平均粒径 1 0  $\mu$ m に粉碎することにより殺菌剤を製造した。これらの殺菌剤 0. 25 g を 5 0 0 m l の蒸留水中に各々投入して攪拌し、さらに、大腸菌である K-12 を投入して攪拌した後に静置した。そして、所定時間が経過した後、水 1 m l 当たりにおける K-12 の菌数をコロニーカウント法により計測して経時変化を調べた。結果を図 3 に示す。なお、図 3 中、「0分」とは K-12 投入直後の菌数を示す。後述する各図においても同様である。

比較のため、殺菌剤を投入していない場合、熱処理が施されていない（未熱処理）カキまたはホタテ貝の貝殻を投入した場合、上記した従来技術に係る製造方法により製造された殺菌剤を投入した場合の K-12 の菌数の経時変化を調べた。各々の結果を図 4～図 6 にそれぞれ示す。

図 3 および図 5 から、未熱処理の貝殻（図 5 参照）や 600°C で熱処理が施されたカキの貝殻（図 3 の 600°C の欄参照）には、殺菌能がほとんど発現していないことが分かる。また、カキの貝殻を原料とする殺菌剤の殺菌能とホタテの貝殻を原材料とする殺菌剤の殺菌能とを図 5 により比較すると、例えば、700°C で 3 時間熱処理した場合における結果や 900°C で 13 時間熱処理した場合における結果から、前者がより速効性の殺菌剤であることが分かる。また、図 4 から、菌数は自然に減少するものでないことは明らかである。

さらに、図 3 と図 6 を対比すると、従来技術に係る製造方法により製造された殺菌剤に比して、本実施の形態に係る製造方法により製造された殺菌剤が速効性であることが諒解される。すなわち、本実施の形態の製造方法では、従来技術に係る製造方法により製造された殺菌剤よりも優れた殺菌能を具備する殺菌剤を得ることができる。しかも、従来技術に係る製造方法が一度焼成を行った後にさらに 845°C で 48 時間もの再焼成を必要とするのに対して、本実施の形態の製造方法において熱処理に要する時間は、850°C であれば 2～13 時間程度で充分である。

結局、本実施の形態に係る製造方法によれば、優れた殺菌能を具備する殺菌剤を高効率で製造することができる。

次に、カキの貝殻、鳥の骨、卵殻、蟹の殻、石灰岩、寒水粉（結晶質石灰岩）、乳酸カルシウムとリン酸カルシウムと水酸化カルシウムとからなるカルシウム剤を850℃で13時間それぞれ熱処理した。なお、カルシウム剤以外は熱処理前に予備粉碎し、平均粒径を10mmとした。さらに、鳥の骨、卵殻、蟹の殻は、予備粉碎の前に洗浄した。

このようにして製造された殺菌剤を、50リットルの整水（水道水から遊離塩素を除去したもの）に各々3.5g投入して搅拌し、さらに、K-12を投入して搅拌した後に静置した。そして、K-12の菌数の経時変化を調べた。結果を図7に示す。図7から、本実施の形態に係る製造方法により製造された殺菌剤は、50リットルという体積の水に対してわずか3.5gであっても充分な殺菌効果が得られることが分かる。

また、図7から、カキの貝殻を原材料とする殺菌剤は、他の殺菌剤よりも多くの数のK-12が投入されているにもかかわらず、5分間で全て死滅していることが分かる。このことから、この殺菌剤が最も殺菌能が優れておりしかも最も速効性であることが諒解される。

図7からはさらに、カルシウム剤を原材料とする殺菌剤が最も遅効性であることが分かる。このことは、上記したように、カルシウムイオンだけではなくリンやマグネシウム、カリウム等の他のイオンによっても殺菌作用が営まれていることを支持している。すなわち、カルシウム剤から溶出される陽イオンはカルシウムイオンしか存在しないからである。

次に、真珠または珊瑚を洗浄して平均粒径10mmに予備粉碎した後、850℃で13時間熱処理して殺菌剤をそれぞれ製造した。これらの殺菌剤と、上記カキの貝殻を原材料とする殺菌剤を500mlの蒸留水中に各々0.25g投入して搅拌し、さらに、K-12を投入して搅拌した後に静置した。そして、K-12の菌数の経時変化を調べた。結果を図8に示す。

図8から、真珠や珊瑚を熱処理したものも殺菌能を有すること、また、真珠や珊瑚よりもカキの貝殻を原材料とする殺菌剤がより速効性であることが分かる。

真珠には、カキの貝殻よりも多くの炭酸カルシウムが含有されている。しかしながら、上記したように、カキの貝殻を原材料とする殺菌剤の方が優れた殺菌能を示

している。この理由は、真珠にはコンキオリンとよばれる硬蛋白質（有機物）が含有されているためであると推察される。すなわち、真珠においては、熱処理工程S20の際にカルシウムイオンやその他の陽イオンの一部がコンキオリンにより被覆され、その結果、これらのイオンの水中への溶出が起こりにくくなっていると考えられる。

以上の図3～図8から、動物が有する炭酸カルシウム含有物質、炭酸カルシウム含有鉱物あるいはカルシウム成分含有試薬等のカルシウム成分含有物質を熱処理して粉碎することにより、殺菌能が発現することが諒解される。また、原材料であるカルシウム含有物質としてカキの貝殻を使用すると、優れた殺菌能を具備し、しかも最も速効性の殺菌剤となることが分かる。

また、従来技術に係る製造方法により製造された殺菌剤と本実施の形態に係る殺菌剤とを比較すると、後者がより優れた殺菌能を具備している。しかも、後者は前者よりも短時間で全行程が終了する。このことから、本実施の形態に係る製造方法は、優れた殺菌能を具備する殺菌剤を効率よく製造できるということができる。

なお、上記した実施の形態においては予備粉碎工程S10を行ったが、これを行わなず、熱処理工程S20を長時間行うことによりバルク状のカルシウム成分含有物質を表面から内部にかけて均一に熱処理してもよい。

### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明に係る殺菌剤の製造方法によれば、殺菌剤を効率よく製造することができる。しかも、この製造方法により製造された殺菌剤は、従来技術に係る製造方法により製造された殺菌剤よりも、大腸菌等の細菌に対する殺菌能が優れている。換言すれば、本発明に係る殺菌剤の製造方法により、優れた殺菌能を具備する殺菌剤を高効率で得ることができる。したがって、食品の消費量や流通量の増加に伴って必要とされる大量の殺菌剤を安定して供給することが可能となる。

また、このようにして製造された殺菌剤は、使用に際して、動植物に健康障害を引き起こす物質を放出することがない。したがって、例えば、水や食材の殺菌を、次亜塩素酸ナトリウムを用いることなく行うことができる。

## 請求の範囲

1. カルシウム成分含有物質を 650℃以上融点未満の温度で 2 時間以上熱処理する熱処理工程と、

熱処理された前記カルシウム成分含有物質を平均粒径 10 μm 以下に粉碎する粉碎工程と、

を備えることを特徴とする殺菌剤の製造方法。

2. 請求項 1 記載の殺菌剤の製造方法において、

前記熱処理工程の前に、前記カルシウム成分含有物質を平均粒径 100 μm ~ 20 mm に粉碎する予備粉碎工程を備えることを特徴とする殺菌剤の製造方法。

3. 請求項 1 または 2 記載の殺菌剤の製造方法において、

前記カルシウム成分含有物質として、動物が有する炭酸カルシウム含有物質または炭酸カルシウム含有鉱物の少なくともいずれか一方を用いることを特徴とする殺菌剤の製造方法。

4. 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の殺菌剤の製造方法において、

前記炭酸カルシウム含有物質として、貝殻、卵殻、甲殻類の殻、骨、珊瑚、真珠からなる群から選択された少なくとも 1 つを使用し、前記炭酸カルシウム含有鉱物として石灰岩を使用することを特徴とする殺菌剤の製造方法。

5. 請求項 4 記載の殺菌剤の製造方法において、

前記貝殻としてカキ殻を使用することを特徴とする殺菌剤の製造方法。

6. 請求項 4 または 5 記載の殺菌剤の製造方法において、

前記貝殻として貝の生体部が除去された後 2 年以上経過したものを使用することを特徴とする殺菌剤の製造方法。

7. 請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載の殺菌剤の製造方法において、

前記カルシウム成分含有物質として動物が有する炭酸カルシウム含有物質を使用する場合、前記熱処理工程または予備粉碎工程の前に、前記動物が有する炭酸カルシウム成分含有物質を洗浄する洗浄工程をさらに備えることを特徴とする殺菌剤の製造方法。

FIG. 1

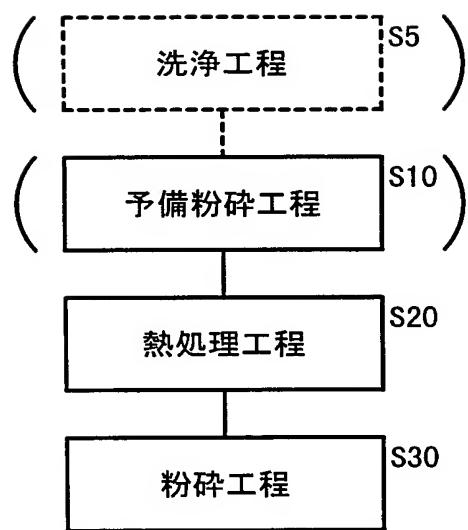


FIG. 2

単位 (ppm)

試料 鉱物	アコヤ貝			イケチヨウ貝			カキ		
	外層 稜柱層	中層 真珠層	内層 真珠層	外層 稜柱層	中層 真珠層	内層 真珠層	外層 稜柱層	中層 方解石	内層 葉状構造
成分	方解石	アラレ石	アラレ石	アラレ石	アラレ石	アラレ石	方解石	方解石	葉状構造
-H <sub>2</sub> O (%)	1.01	0.50	0.54	1.01	0.79	0.53	0.36	0.50	0.52
灼熱減量 (%)	47.52	46.12	46.00	45.22	45.13	44.88	44.43	43.95	44.15
CO <sub>2</sub> (%)	39.94	41.30	41.66	42.15	42.35	42.49	42.92	42.74	42.75
Ca (%)	35.37	37.54	37.86	38.30	38.51	38.60	38.82	38.71	38.76
Mg	5800	180	200	90	40	1	1420	1080	820
Sr	850	840	1040	250	260	398	825	810	750
Na	4250	7720	7720	2650	3225	3125	6580	5560	6240
K	76	79	76	30	30	32	76	47	56
Li	1.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	1.8	1.3	1.4
Cu	3.3	0.8	0.0	1.4	0.8	0.7	1.4	0.6	0.2
Zn	24.6	5.8	9.6	0.6	0.6	2.3	5.2	0.8	4.4
Fe	39.5	4.0	7.0	12	8	1	6.0	2.0	5.0
Mn	35	10	4	788	370	845	5	20	12
P	140	98	90	36	119	142	279	646	858

FIG. 3

単位  
(CUF/ml)

熱処理 温度	時間	菌数の経時変化			
		殺菌剤の原材料 (熱処理時間:3時間)		殺菌剤の原材料 (熱処理時間:13時間)	
		カキ の貝殻	ホタテ貝 の貝殻	カキ の貝殻	ホタテ貝 の貝殻
1050°C	0分	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$
	5分	50	40	50	40
	15分	0	0	0	0
	25分	0	0	0	0
900°C	0分	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$
	5分	190	400	110	$1.16 \times 10^4$
	15分	0	0	0	0
	25分	0	0	0	0
850°C	0分			$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$
	5分			0	0
	15分			0	0
	25分			0	0
800°C	0分	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$
	5分	15	775	0	320
	15分	0	0	0	0
	25分	0	0	0	0
700°C	0分	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$
	5分	$1.50 \times 10^4$	$5.90 \times 10^3$	100	$5.20 \times 10^3$
	15分	0	$1.25 \times 10^3$	0	35
	25分	0	305	0	0
600°C	0分	$1.06 \times 10^5$		$1.06 \times 10^5$	
	5分	$9.00 \times 10^4$		$9.10 \times 10^4$	
	15分	$4.50 \times 10^4$		$4.05 \times 10^4$	
	25分	$2.40 \times 10^4$		$3.05 \times 10^4$	

4/6

FIG. 4

菌数の経時変化		単位 (CUF/ml)
時間	殺菌剤 未投入	
0分	$1.06 \times 10^5$	
5分	$2.40 \times 10^4$	
15分	$4.82 \times 10^4$	
25分	$5.30 \times 10^4$	

FIG. 5

熱処理 温度・時間	菌数の経時変化			単位 (CUF/ml)
	時間	力キ の貝殻	ホタテ貝 の貝殻	
未熱処理	0分	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$	
	5分	$6.50 \times 10^4$	$7.92 \times 10^4$	
	15分	$6.50 \times 10^4$	$9.92 \times 10^4$	
	25分	$6.20 \times 10^4$	$7.34 \times 10^4$	

FIG. 6

再焼成 温度・時間	菌数の経時変化			単位 (CUF/ml)	
	時間	殺菌剤の原材料			
		力キ の貝殻	ホタテ貝 の貝殻		
845°C 48h	0分	$1.06 \times 10^5$	$1.06 \times 10^5$		
	5分	90	310		
	15分	0	0		
	25分	0	0		

5/6

熱処理 温度・時間	時間	殺菌剤の原材料					単位 (CFU/ml)
		未投入	力キ の貝殻	鳥の骨	卵殻	蟹の殻	
850°C 13h	0分	$1.52 \times 10^4$	$1.52 \times 10^4$	$1.24 \times 10^4$	$1.24 \times 10^4$	$7.6 \times 10^3$	$7.6 \times 10^3$
	5分	$1.19 \times 10^2$	0	160	90	80	80
	15分	$3.85 \times 10^2$	0	5	0	5	5

FIG. 7

FIG. 8

単位  
(CUF/ml)

熱処理 温度・時間	菌数の経時変化			
	時間	殺菌剤の原材料		
		カキ の貝殻	真珠	珊瑚
850°C	0分	$2.4 \times 10^5$	$2.4 \times 10^5$	$1.6 \times 10^5$
	5分	0	560	0
	15分	0		0